

## PHASE TRANSFORMATIONS

PACS numbers: 61.80.Jh, 64.70.kd, 68.35.Rh, 81.40.Ef, 81.40.Wx, 81.65.Mq

### Структурно-фазовые превращения в наноразмерной системе Cu/Cr при термическом и ионном воздействиях

И. А. Круглов, И. Е. Котенко, В. А. Грищенко, С. И. Сидоренко,  
С. М. Волошко

*Національний технічний університет України*  
*«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,*  
*просп. Перемоги, 37,*  
*03056 Київ, Україна*

Исследованы особенности формирования структуры и фазового состава системы Cu(25 нм)/Cr(25 нм) при отжиге в вакууме в широком температурном интервале. Зафиксировано развитие окислительно-восстановительных процессов, которые можно эффективно контролировать путём использования дополнительной ионно-плазменной обработки. Низкоэнергетическое ионное воздействие позволяет также стабилизировать нанокристаллическую структуру путём торможения процессов рекристаллизации и таким образом повысить термическую стабильность рабочих плёночных элементов микро- и нанoeлектронных устройств.

**Ключевые слова:** наноразмерная система, ионно-плазменная обработка, отжиг, оксидообразование, микроструктура.

Досліджено особливості формування структури та фазового складу системи Cu(25 нм)/Cr(25 нм) при відпалі у вакуумі в широкому температурному інтервалі. Зафіксовано розвиток окиснювально-відновних процесів, які можна ефективно контролювати шляхом використання додаткового йонно-плазмового оброблення. Низькоенергетичний йонний вплив уможливило також стабілізувати нанокристалічну структуру шляхом гальмування

Corresponding author: Ivan Oleksandrovych Kruhlov  
E-mail: [ivankruhlov@gmail.com](mailto:ivankruhlov@gmail.com)

*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',*  
*37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

Citation: I. O. Kruhlov, I. E. Kotenko, V. O. Gryshchenko, S. I. Sidorenko, and S. M. Voloshko, Structural and Phase Transformations in Nanoscale Cu/Cr System under Heat and Ion Actions, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 1: 1–11 (2019) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.41.01.0001](https://doi.org/10.15407/mfint.41.01.0001).

процесів рекристалізації і таким чином підвищити термічну стабільність робочих плівкових елементів мікро- та наноелектронних пристроїв.

**Ключові слова:** нанорозмірна система, йонно-плазмове оброблення, відпал, оксидоутворення, мікроструктура.

The features of the structure and phase composition formation in the Cu(25 nm)/Cr(25 nm) system during annealing in a vacuum over a wide temperature range are investigated. The development of redox processes, which can be effectively controlled by using additional ion-plasma treatment, is registered. The low-energy ion impact allows stabilizing the nanocrystalline structure by inhibiting the recrystallization processes and, thereby, to increase the thermal stability of the working film elements of micro- and nanoelectronic devices.

**Key words:** nanoscale system, ion-plasma treatment, annealing, oxide formation, microstructure.

*(Получено 11 сентября 2018 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Двухслойные тонкоплёночные структуры Cu/Cr находят широкое применение в микроэлектронных приборах в качестве конструктивных элементов СВЧ-волноводов [1–3]. При этом слой Cr обеспечивает высокие значения адгезии покрытия к подложке. Кроме того, поскольку, начиная с температур 100–150°C, происходит интенсивное окисление Cu на воздухе, добавление Cr может позитивно влиять на коррозионные свойства слоистой композиции. Это связано с тем, что стойкость к окислению сплавов Cu–Cr значительно выше, чем чистой меди [4]. Её можно также повысить, если применить низкоэнергетическую ионную обработку, в результате которой физико-химические свойства металлической поверхности изменяются таким образом, что последующие процессы коррозии и окисления замедляются [5]. Ранее подобный подход был использован нами для наноразмерной системы Cr/Cu/Ni [6]. После ионно-плазменной обработки обнаружено формирование химически пассивной структуры приповерхностных слоёв Ni. Указанный эффект, скорее всего, обусловлен имплантацией ионов аргона, которая затрудняет сорбцию примесных атомов кислорода и углерода из остаточной атмосферы вакуумной камеры и тем самым обеспечивает замедление реакции окисления.

Аналогичное явление обсуждается авторами [7], которые исследовали воздействие низкоэнергетической обработки ( $E = 3$  кэВ) разной длительности на состояние поверхности наноразмерной системы Cu/Ni. Они обнаружили, что сформировавшиеся после термического осаждения оксиды меди не фиксировались на поверхности

после 10 минут такой обработки. Воздействие низкоэнергетического ионного облучения на оксиды различных металлов представляет значительный интерес и достаточно активно изучается [8–10]. Во всех случаях отмечается, что происходит процесс восстановления оксидов вплоть до формирования чистой металлической поверхности. При этом степень энергетического воздействия не должна приводить к значительному ионному распылению поверхности.

Известно, что ионно-лучевое и ионно-плазменное воздействия сопровождаются рядом процессов, происходящих не только на поверхности обрабатываемого материала, но и в его объёме [11]. В случае наноразмерных многослойных композиций последствия таких воздействий с точки зрения структурных и фазовых превращений в объёме могут быть зачастую непредсказуемыми. В частности, могут развиваться диффузионные процессы, которые сопровождаются изменением послойного концентрационного распределения компонентов, что заслуживает особого внимания, так как может кардинально изменить характер взаимодействия внешней поверхности с окружающей средой [6].

Ионное облучение может приводить к образованию твёрдых растворов, в том числе и в системах с полной взаимной нерастворимостью компонентов. Для плёнок Cu/Cr этот факт [12] имеет особое значение в связи с тем, что получить сплавы в этой системе достаточно сложно из-за положительного значения теплоты их образования (19 кДж/моль).

Целью данной работы являлось исследование изменений структуры и фазового состава двухслойной наноразмерной системы Cu/Cr в процессе отжига *in-situ* в вакууме, в том числе после предварительной ионно-плазменной обработки в атмосфере аргона.

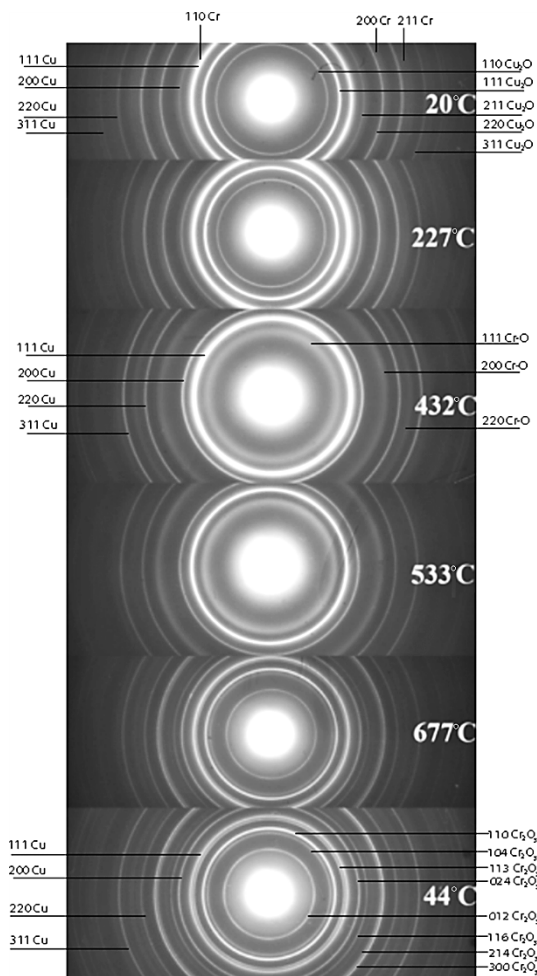
## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Слои Cr и Cu толщиной по 25 нм каждый были получены методом термического испарения на установке ВУП-5 путём конденсации в одном вакуумном цикле на ситалловые и кварцевые подложки, а также на свежие сколы кристаллов NaCl. Для исследований методами электронно-оптического анализа (электронная микроскопия и электронография) слои, полученные на NaCl, были отделены от подложки и помещены на медную сетку 300 меш (300 отверстий на 1 дюйм). Затем они были подвергнуты воздействию аргоновой плазмы при напряжении  $\approx 600$  В и токе разряда 10–20 мА в течение 15 минут. Давление в разрядной камере находилось в пределах 0,5–1 Па. Образцы, которые не подвергались ионно-плазменной обработке, в дальнейшем отжигались при тех же условиях, что и обработанные в плазме.

Отжиг проводился в колонне электронографа ЭМР-100 в вакууме

$10^{-3}$  Па с одновременной регистрацией картин дифракции электронов высокой энергии (*in-situ*) при ускоряющем напряжении 75 кВ. Общее время нагрева, выдержки при максимальной температуре порядка  $700^{\circ}\text{C}$  в течение 3–4 минут и охлаждения до температуры  $44^{\circ}\text{C}$ , при которой образцы извлекались из колонны электронографа, составляло порядка 20 минут.

Исследования методом электронной микроскопии были выполнены на приборе ПЭМ-125К при ускоряющем напряжении 100 кВ.



**Рис. 1.** Изменения фазового состава двухслойной системы Cu/Cr в процессе отжига *in-situ*.

**Fig. 1.** Changes in the phase composition of the Cu/Cr bilayer system during *in-situ* annealing.

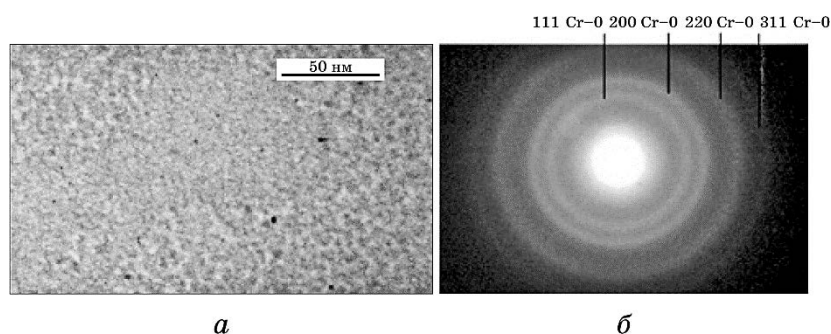
### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 1 представлены результаты электронографического анализа двухслойной системы Cu(25 нм)/Cr(25 нм) в исходном состоянии, а также в процессе отжига до температур 227, 432, 533 и 677°C и последующего охлаждения до 44°C. Эти результаты относятся к случаю, когда исследуемая композиция не подвергалась предварительной плазменной обработке.

В исходном состоянии доминирующей фазой является оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ , наблюдаются также рефлексы от Cu, в то же время линии Cr практически не идентифицируются. Результаты электронной микроскопии плёнки Cr, полученной в условиях, аналогичных двухслойной системе Cu/Cr, свидетельствуют (рис. 2), что она состоит из весьма дисперсной оксидной фазы с характерными для этого состояния уширенными дифракционными рефлексами на микроэлектроннограмме, характер расположения которых соответствует ГЦК-структуре. Уширение рефлексов данной фазы является причиной слабой различимости дифракционных линий от хромсодержащей фазы в системе Cu/Cr.

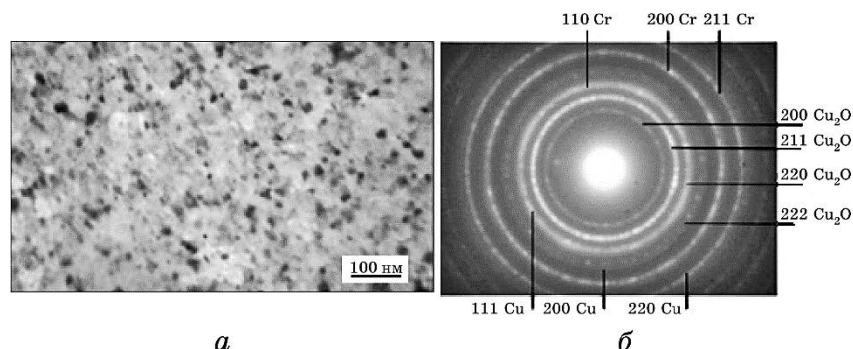
Микроструктура двухслойной системы (рис. 3) позволяет хорошо различить сравнительно крупные зёрна Cu размером порядка 18 нм, а также серые и светлые области примерно такого же размера, которые соответствуют оксидной фазе Cu, а также ОЦК-фазе Cr.

Отжиг сопровождается исчезновением рефлексов от оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  при температурах 300–350°C, ростом зёрен меди и последовательным переходом оксида хрома из состояния, близкого к аморфному, к кристаллическому состоянию, с соответствующим стехиометрическим составом  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Этот переход завершается при температурах 640–670°C (рис. 2).



**Рис. 2.** Микроструктура слоя Cr в исходном состоянии и соответствующая микроэлектроннограмма.

**Fig. 2.** Microstructure of the Cr layer in the initial state and the corresponding microelectron diffraction pattern.



**Рис. 3.** Микроструктура и микроэлектроннограмма двухслойной системы Cu/Cr в исходном состоянии.

**Fig. 3.** Microstructure and microelectron diffraction pattern of the Cu/Cr bilayer system in the initial state.

На рисунке 4 представлены микроструктура и микроэлектроннограмма двухслойной системы Cu/Cr после выдержки при 670°C в течение 3–4 мин. Видно, что сформированная при отжиге структура характеризуется наличием трёх областей.

К первой области, обозначенной на рис. 4 как А, относятся зоны с преимущественно крупными трёхмерными зёрнами Cu размером 500–700 нм, расположенные среди обширных светлых участков оксида хрома. При этом расстояние между крупными зёрнами Cu соизмеримо с их диаметром. Область, обозначенная как В, содержит участки, состоящие из сравнительно небольших зёрен Cu диаметром 100 нм и средним расстоянием между зёрнами порядка 30 нм, которые окружены светлыми областями оксидной фазы. Третья область С в виде серых участков с размером зёрен порядка 20–30 нм соответствует структурному состоянию, которое ещё не претерпело изменений.

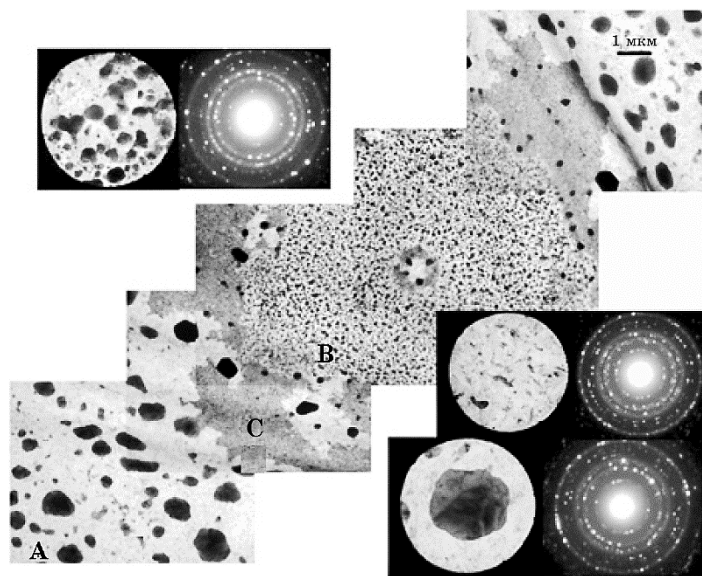
Расстояние между отмеченными характерными областями составляет микрометры, т.е. к ним уже следует применять понятие двумерной макроразмерности.

Присутствие на картинах микродифракции монокристаллических рефлексов от оксидов подтверждает наличие не только дисперсной фазы, но и крупных зёрен.

Плазменная обработка исследуемой двухслойной системы в течение 15 минут приводит к формированию однородной структуры (рис. 5) с размером зёрен порядка 12 нм и расстоянием между зёрнами 7–8 нм.

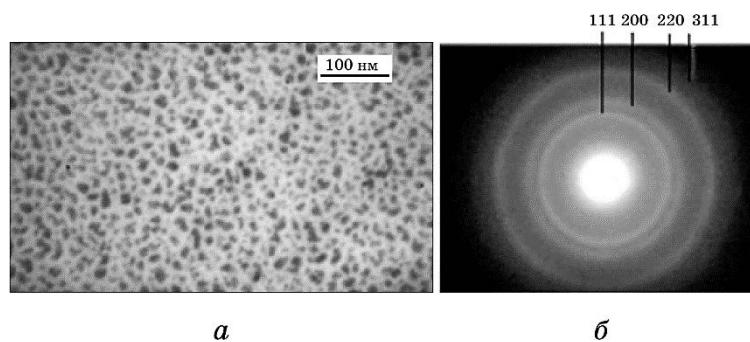
Характер расположения дифракционных рефлексов от такой структуры соответствует фазе CrO [13] с ГЦК-решёткой, параметр которой составляет порядка 0,41–0,42 нм.

Следует отметить, что в данном случае рефлексy от верхнего или



**Рис. 4.** Характерные фрагменты микроструктур и соответствующие им картины микродифракции после отжига системы Cu/Cr при температуре 670°C в течение 3–4 минут.

**Fig. 4.** Typical fragments of microstructures and the corresponding microdiffraction patterns after annealing of the Cu/Cr system at temperature of 670°C for 3–4 minutes.



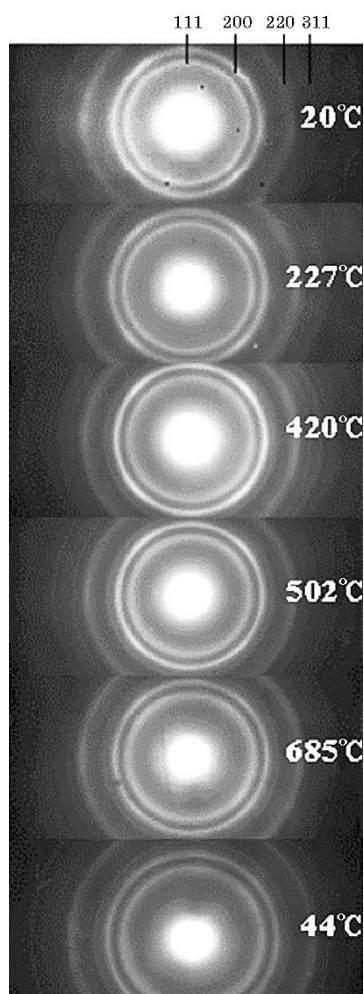
**Рис. 5.** Микроструктура и микроэлектроннограмма двухслойной композиции Cu/Cr после ионно-плазменной обработки в течение 15 минут до отжига.

**Fig. 5.** Microstructure and microelectron diffraction pattern of the Cu/Cr bilayer composition after ion-plasma treatment for 15 minutes before annealing.

нижнего слоя не идентифицируются отдельно. Плазменная обработка при данном времени воздействия приводит к формированию мелкодисперсных оксидных фаз.

Наблюдается также определённая степень аксиальной текстурированности с осью  $\langle 110 \rangle$  (рис. 6), которая сохраняется вплоть до температуры 420°C. При нагреве выше указанной температуры текстура постепенно исчезает.

Фазовый состав двухслойной композиции Cu/Cr после предвари-



**Рис. 6.** Электронограммы двухслойной композиции Cu/Cr после отжига до 685°C и предварительной плазменной обработки в течение 15 минут.

**Fig. 6.** Electron diffraction patterns of the Cu/Cr bilayer composition after annealing up to 685°C and preliminary plasma treatment for 15 minutes.



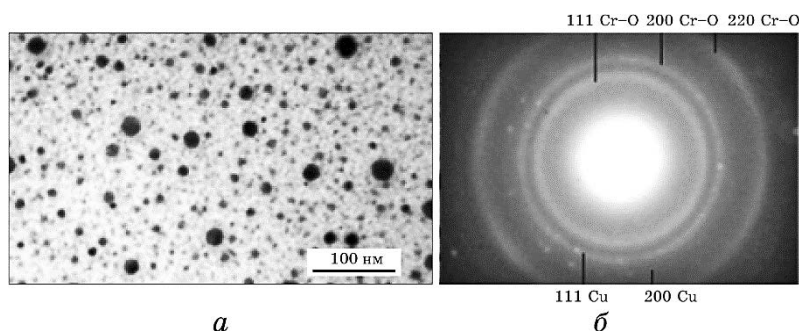
тельной ионно-плазменной обработки в течение 15 мин. в исходном состоянии и при отжиге до 227, 420, 502 и 685°C с последующим охлаждением до 44°C определялся путём анализа дифракционной картины на электронограммах, которые представлены на рис. 6.

Нагрев исследуемой композиции сопровождается сохранением мелкодисперсной оксидной фазы на основе Cr и восстановлением оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  до чистой меди с характерным для её кристаллической решётки периодом 0,361 нм. Именно по наличию дифракционных рефлексов от Cu можно утверждать, что её оксид присутствовал в исходном состоянии.

Отжиг обработанной в плазме двухслойной системы (рис. 7) не сопровождается образованием характерных макроразмерных областей. В этом случае наблюдаются равномерно распределённые зёрна Cu двух фракций со средним диаметром 28 нм и 7–8 нм соответственно. Наличие крупных зёрен Cu фиксируется в виде отдельных точечных рефлексов на фоне равномерных колец от её мелкозернистой фракции. Эти зёрна равномерно окружены дисперсными зёрнами оксида хрома с ГЦК-решёткой, период которой составляет порядка 0,4 нм.

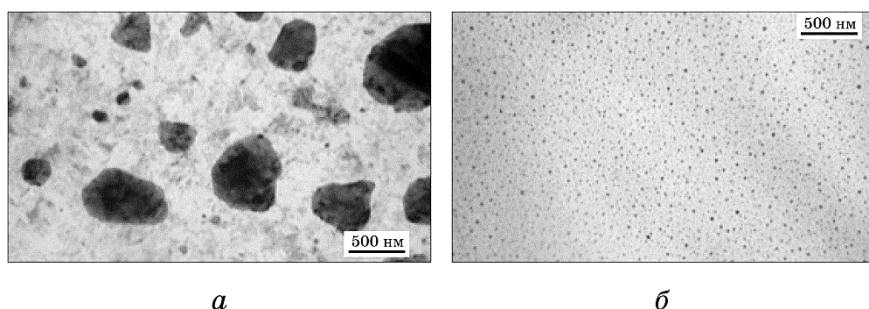
На рисунке 8 для сравнения приведена микроструктура образцов после отжига при сопоставимых температурах ( $\cong 700^\circ\text{C}$ ), один из этих образцов не был подвергнут плазменной обработке (а), а другой — выдержан в плазме  $\text{Ar}^+$  в течение 15 минут (б).

Следует отметить, что ГЦК-фаза оксидов хрома не трансформируется при отжиге в кристаллическую структуру состава  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , как это происходит в образцах без дополнительной плазменной обработки.



**Рис. 7.** Микроструктура и микроэлектронограмма системы Cu/Cr после обработки в плазме в течение 15 минут и последующего отжига до температуры 685°C.

**Fig. 7.** Microstructure and microelectron diffraction of the Cu/Cr system after plasma treatment for 15 minutes and following annealing up to temperature of 685°C.



**Рис. 8.** Микроструктура системы Cu/Cr после отжига до температуры  $\cong 700^\circ\text{C}$  без использования (а) и с использованием (б) предварительной плазменной обработки в течение 15 минут.

**Fig. 8.** Microstructure of the Cu/Cr system after annealing up to  $\cong 700^\circ\text{C}$  without (a) and with (b) using plasma pre-treatment for 15 minutes.

#### 4. ВЫВОДЫ

Исследованы структура и фазовый состав двухслойной композиции Cu(25 нм)/Cr(25 нм) в процессе отжига *in-situ* в вакууме  $10^{-3}$  Па до температур порядка  $700^\circ\text{C}$ . Предварительная ионно-плазменная обработка в атмосфере аргона в течение 15 минут способствует стабилизации оксидных фаз Cr в процессе отжига, при этом формирования  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с кристаллической структурой не наблюдается. Кроме того, существенно замедляются процессы рекристаллизации, максимальный зафиксированный размер зёрен после отжига составляет 28 нм (при исходном размере зёрен порядка 20 нм). Формирование обширных макрообластей размером до 700 нм, которое наблюдается в образцах при отжиге без дополнительного использования ионно-плазменной обработки, не происходит. Как в одном, так и в другом случае оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$  восстанавливается до чистой меди с характерным для её кристаллической решётки периодом 0,361 нм.

Работа выполнена в рамках госбюджетных тем 0118U000220 и 0118U000221 Министерства образования и науки Украины.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Климачев, Ю. Н. Калашников, С. И. Сидоренко, Т. В. Литвинова, В. А. Иовдальский, *Электродинамика и техника СВЧ, КВЧ и оптических частот*, 1–4: 47 (2004).
2. J. Yuan, W. Weng, and Z. L. T. Guo, *J. Phys. Chem. Solids*, **70**, No. 12: 1496 (2009).
3. T. P. Harzer, S. Djaziri, R. Raghavan, and G. Dehm, *Acta Mater.*, **83**: 318 (2015)
4. D. McIntyre, J. E. Sundgren, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.*, **64**, No. 7: 3689

- (1988).
5. M. O. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and T. Ishikawa, *Usp. Fiz. Met.*, **17**: 209 (2016).
  6. А. К. Орлов, И. О. Круглов, И. Е. Котенко, С. И. Сидоренко, С. М. Волошко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 3: 349 (2017).
  7. S. K. Parida, V. R. R. Medicherla, D. K. Mishra, S. Choudhary, V. Solanki, and Sh. Varma, *Bull. Mater. Sci.*, **37**, No. 7: 1569 (2014).
  8. H. Lee and S. W. Cho, *Appl. Sci. Conver. Technol.*, **25**, No. 6: 128 (2016).
  9. N. V. Alov and D. M. Kutsko, *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.*, **5**: 259 (2011).
  10. T. Kubart, T. Nyberg, and S. Berg, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, No. 20: 1 (2010).
  11. К. К. Кадыржанов, Ф. Ф. Комаров, А. Д. Погребняк, В. С. Русаков, Т. Э. Туркебаев, *Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов* (Москва: МГУ: 2005).
  12. C. Lin, G. W. Yang, Z. F. Li, and B. X. Liu, *Mater. Lett.*, **42**, Nos. 1–2: 7 (2000).
  13. V. Dufek, F. Petrů, and V. Brožek, *Monatshefte für Chemie und Verwandte Teile anderer Wissenschaften*, **98**, No. 6: 2424 (1967).

## REFERENCES

1. Y. Y. Klimachev, Yu. N. Kalashnikov, S. I. Sidorenko, T. V. Litvinova, and V. A. Iovdalskii, *Ehlektrodinamika i Tekhnika SVCh, KVCh i Opticheskikh Chastot*, **1–4**: 47 (2004) (in Russian).
2. J. Yuan, W. Weng, and Z. L. T. Guo, *J. Phys. Chem. Solids*, **70**, No. 12: 1496 (2009).
3. T. P. Harzer, S. Djaziri, R. Raghavan, and G. Dehm, *Acta Mater.*, **83**: 318 (2015).
4. D. McIntyre, J. E. Sundgren, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.*, **64**, No. 7: 3689 (1988).
5. M. O. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and T. Ishikawa, *Usp. Fiz. Met.*, **17**: 209 (2016).
6. А. К. Орлов, И. О. Круглов, И. Е. Котенко, С. И. Сидоренко, и С. М. Волошко, *Металлофиз. Новейшие Технологии*, **39**, No. 3: 349 (2017) (in Ukrainian).
7. S. K. Parida, V. R. R. Medicherla, D. K. Mishra, S. Choudhary, V. Solanki, and Sh. Varma, *Bull. Mater. Sci.*, **37**, No. 7: 1569 (2014).
8. H. Lee and S. W. Cho, *Appl. Sci. Conver. Technol.*, **25**, No. 6: 128 (2016).
9. N. V. Alov and D. M. Kutsko, *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.*, **5**: 259 (2011).
10. T. Kubart, T. Nyberg, and S. Berg, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, No. 20: 1 (2010).
11. К. К. Кадыржанов, Ф. Ф. Комаров, А. Д. Погребняк, В. С. Русаков, и Т. Э. Туркебаев, *Ионно-лучевая и Ионно-Плазменная Модификация Материалов* (Moscow: MGU: 2005) (in Russian).
12. C. Lin, G. W. Yang, Z. F. Li, and B. X. Liu, *Mater. Lett.*, **42**, Nos. 1–2: 7 (2000).
13. V. Dufek, F. Petrů, and V. Brožek, *Monatshefte für Chemie und Verwandte Teile anderer Wissenschaften*, **98**, No. 6: 2424 (1967) (in German).